

ペニングイオン化電子分光による有機薄膜の分析

アブドゲニィ アブドレヒミ

2016年2月

新潟産業大学経済学部紀要 第46号別刷

BULLETIN OF NIIGATA SANGYO UNIVERSITY
FACULTY OF ECONOMICS

No.46 February 2016

ペニングイオン化電子分光による有機薄膜の分析

アブドゲニィ アブドレヒミ

Characterization of Organic Thin Films by Penning Ionization Electron Spectroscopy

Abuduaini ABDUREYIM

要旨

有機分子を薄膜状態で調べることは、ナノスケール構造を自己組織的に形成することや意図的に構造を制御した集合体を造ることの基本となる。薄膜系の物性を考えると、それは膜を構成する分子の種類と共に、分子配向などの膜構造に大きく依存する。こうした薄膜系の物性を解明することは、固体表面現象の解明という学術面だけでなく、デバイスへの応用という実用面においても非常に重要である。本研究で有機薄膜の電子状態の観察や有機/無機からなる系の界面電子状態の観察などができる電子分光法について紹介するとともに、この方法を用いて自己組織化単分子膜 (Self-Assembled Monolayers: SAMs) の分子配向などについて得た実験結果を報告する。

キーワード ペニングイオン化電子分光 (PIES), 紫外光電子分光 (UPS)
有機薄膜, 自己組織化膜 (SAM)

1. はじめに

固体表面では原子の並びが途切れているため、物質内部、すなわちバルクの結晶状態とは違った新たな物性が潜んでいる可能性がある。従って、固体表面の研究は、固体物理学、分子科学、エレクトロニクス、触媒化学、半導体工学、材料工学など、様々な分野で盛んに行われて来た。特に、超高真空技術や、エレクトロニクスの進歩を背景にして、固体表面の状態を調べる研究手段が次々に登場し、素性がわかった固体表面についてその構造や性質を詳しく研究することが可能になった。それによって、固体表面の物理・化学的性質を原子レベルで理解する途が開け、固体表面の研究は最近数十年で飛躍的な発展を遂げたのである。現在では、電

子分光法、イオン分光法、回折法 (イオン、原子、電子などを用いる)、顕微鏡法などを用いた多くの表面分析装置が開発されている。しかし表面が関与する現象には現在でも未知な部分が多く残されている。その主な原因の一つは表面現象の鍵を握る、表面最上層の電子状態を選択的に観測することが容易でないことである。表面の電子構造を解析する方法としては、光電子分光、電子エネルギー損失分光、オーグメント電子分光などが知られている。しかしこれらの方法では光子や電子を励起源とするため、励起源が固体内部に浸入するので表面最上層からの情報と固体内部からの情報を分離することが困難である。このような問題を解決するには固体表面最上層のみと相互作用するプローブを必要とする。

固体表面最上層の電子状態を解析するため、著者が属した研究室では、Cermack^[1]によって開始された準安定励起原子をプローブとするペニングイオン化電子分光 (Penning Ionization Electron Spectroscopy: PIES) を用いている^[2]。まず 1979 年に種々の有機分子の気相のペニングイオン化スペクトルを測定すると、分子軌道の空間的な広がりに関する情報が得られることがつきとめられた^[3]。PIES のこの特徴は分子軌道の立体電子分布や反応性の研究に応用された^[2]。また、PIES を固体表面の研究に応用すると、他の手法には見られない次のような特徴が現れる。

①PIES では励起源に準安定励起原子を用いるため、それが固体内部に浸入しない。したがって、表面最上層の電子状態を選択的に研究することができる。

②ペニングスペクトルの相対バンド強度を解析すると、表面最上層の波動関数の空間分布を調べることができる。

PIES のこの特徴はこれまでに、金属^[4]、Si^[5]、グラファイト^[6]などの無機単体結晶の表面、簡単な分子の吸着表面^[4]、SiO_x^[7]やアルカリハライド^[8]などの絶縁体表面、有機超薄膜および LB 膜^[9-12]などの研究に応用されて、多くの有用の情報が得られている。

本研究では、PIES の特徴を自己組織化単分子膜 (Self-Assembled Monolayer: SAM) の評価に適用した。この膜は、有機物の溶液に金属や半導体基板を浸漬するという単純な方法で作製できるものであり^[13]、従来の LB 膜に比べて、大きく違う点は、基板と有機分子が化学結合するという点である。そのため、SAM は基板と分子間および分子と分子間の相互作用がファンデルワールス力のみである LB 膜より強固な膜である。この安定性のため、SAM は応用を意図して注目をあびている^[14]。今まで研究された SAM としては、アルカンチオールが金基板上に形成する膜^[15, 16]、銀基板上に形成する膜^[17]、銅基板上に形成する膜^[18]、および有機シリコン誘導体がシリコン酸化膜 (SiO₂) 上に形成する膜^[19, 20] などがある。このような膜の機能性を

評価するには、膜を形成する分子の吸着状態、特に表面最上層にどのような化学種があり、それがどのように配向しているか、またその電子状態はどのようになっているかなどを調べる必要がある。今まで SAM は実験的には IR^[21]、表面ラマン散乱^[22]、エリプソメトリー^[16, 21]、接触角の測定^[15, 16, 21]、XPS^[16, 21]、電気化学的測定^[16, 23]、低エネルギー He 回折^[24]、電子顕微鏡^[25]、原子間力顕微鏡^[26]、STM^[27]、TDS^[27]などの方法で調べられてきた。しかし、SAM の微視的な構造、成長、吸着、脱離過程などに関しては未知な点が多く残っており、膜の物性に関する情報も限られている。このような、薄膜表面での物性は、固体表面現象の解明という学術面だけでなく、デバイスへの応用という実用面においても非常に重要である。

著者が所属したグループでは、固体表面最上層を選択的に観測できる方法である PIES と表面から数 Å 領域を検出できる紫外光電子分光 (UPS) を組み合わせて、SAM 表面の電子状態および表面最上層に存在する化学種を決定し、膜の構造および分子配向に関して興味深い知見を得ている。

2. 固体表面解析法

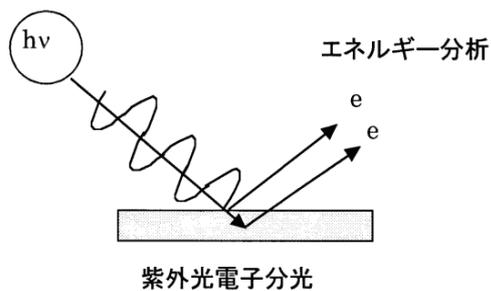
2-1 光電子分光

図 2-1(a) のように物質 (T) に十分エネルギーの大きい光子を衝突させると電子を放出する。

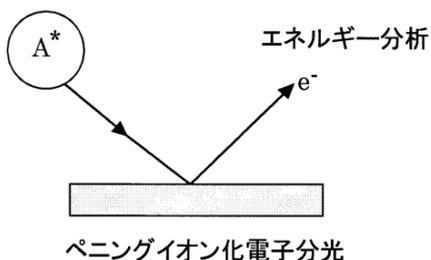


ただし、T^{+*} は基底状態また励起状態のイオンを示す。

上式により放出される光電子のエネルギー分析を行うのが光電子分光 (Photoelectron Spectroscopy: PES) である。光子として紫外光を利用するものを紫外光電子分光 (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy: UPS) *、X 線を利用するものを X 線光電子分光 (X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS) と呼ぶ。本研究では He I 共鳴線 (励起エネルギー 21.22 eV) を紫外光電子分光の光源として



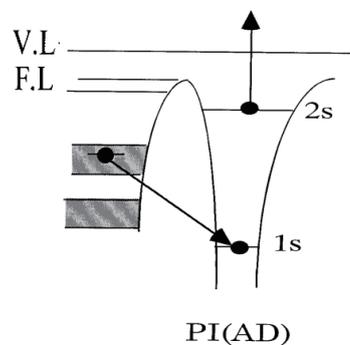
(a) UPS



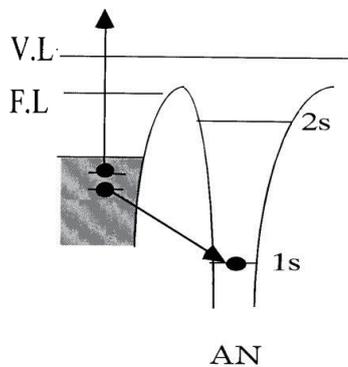
(b) PIES

表 2-1 希ガスの準安定励起原子

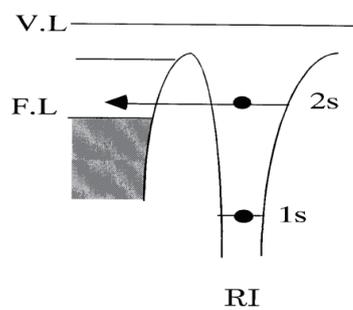
種類	励起エネルギー(eV)	寿命(s)	
He*	2 ¹ S	20.616	3.8×10 ⁻² 4.2×10 ³
	2 ³ S	19.820	
Ne*	3 ³ P ₀	16.716	4.3×10 ² 24.4
	3 ³ P ₂	16.619	
Ar*	3 ³ P ₀	11.723	44.9 55.9
	3 ³ P ₂	11.548	



(b)



(a')



(a)

図2-1 紫外光電子分光とペニングイオン化電子分光

用いた。試料に He I 共鳴線を照射したとき、(1)で放出される電子の運動エネルギー E_k は

$$E_k = h\nu - E_B \quad (2-2)$$

で与えられる。ここで $h\nu$ は既知であり、 E_k は実験で求められるので、束縛エネルギー E_B が得られる。ただし、 E_B は真空準位を基準としている。

2-2 ペニングイオン化電子分光

図2-1(b)のように、He*(1s2s)などの準安定励起原子(A*)を試料(T)に衝突させ、放出される電子をエネルギー分析する方法をペニングイオン化電子分光 (Penning Ionization Electron Spectroscopy: PIES) **、または準安定励起原子電子分光 (Metastable Atom Electron Spectroscopy: MAES) と呼ぶ [1]。この方法では次のような式に示すイオン化過程において放出される電子の運動エネルギーを分析する。



希ガスの準安定励起原子の種類、励起エネルギー

図 2-2 個体表面でHe*の脱離過程

一および寿命を表 2-1 に示す。図-2(a)に示すように RI+AN 過程は、He の 2s 軌道の準位とエネルギー的に対応する位置に試料の空準位がある場合に起こる。この場合、He の 2s 電子がトンネル効果により試料の空準位に移動し、He*は He⁺になる。これを共鳴イオン化 (RI) と呼ぶ[図 2-2(a)]。引き続き、試料の一つの電子が He の 1s 軌道の抜け穴を埋め、もう一つの電子が真空中に放出される。これをオージェ中和 (AN) と呼ぶ[図 2-2(a')]。

一方、He*の 2s 軌道のエネルギー準位に対応する位置に試料の空準位がない場合、または試料の空準位の空間的広がりが非常に小さい場合、RI は起こらない。この場合試料の一つの電子が He の 1s 軌道の抜け穴を埋め、He の 2s 軌道の電子が真空中に放出される。これをペニングイオン化 (PI) と呼ぶ[図 2-2(b)]。

(a) の過程の場合、放出電子の運動エネルギー E_k は次式で与えられる [2]。

$$E_k = E_i' - 2(\xi + \phi) \quad (2-4)$$

ここで、E_i' は表面近傍での希ガス原子の有効イオン化エネルギー、ξは遷移に寄与する 2 個の電子の結合エネルギー(価電子帯の頂上を基準)の平均値、φ は表面の仕事関数である(図 2-3)。この場合、試料の 2 個の電子が脱励起に関与するため、得られるスペクトルが UPS に対応しない。AN 過程による電子の放出強度は次式で与えられる。

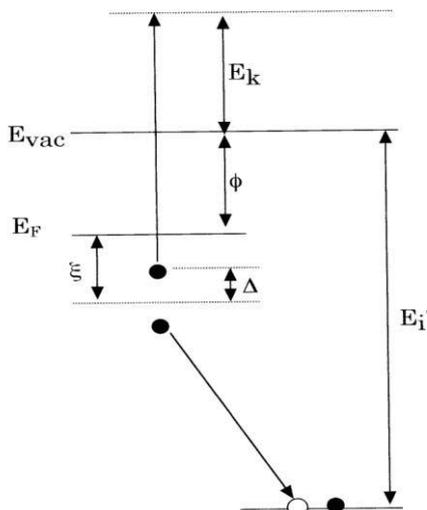


図2-3 オージェ中和過程

$$I(E_k) \propto |H_{fi}|^2 N(\xi - \Delta) N(\xi + \Delta) d(\Delta) \quad (2-5)$$

ここで、H_{fi} はオージェ遷移の行列要素、N(ξ+Δ)と N(ξ-Δ)はそれぞれエネルギー、ξ+Δと ξ-Δにおける表面近傍の状態密度(Δについては図 2-3 を参照)である。

一方、(b)の過程では、E_k は近似的に次式で表せる。

$$E_k = E(\text{He}^*) - IP \quad (2-6)$$

ここで、E(He*)は He*の励起エネルギーである。この場合、試料の一つの電子のみが脱励起に関与するため UPS に似たスペクトルが得られる。これをペニングイオン化スペクトルと呼ぶ。気体の場合の、UPS と PIES のバンドの対応を図 2-4 に示す。

UPS と PIES で大きく異なる点はバンドの強度分布であり、二つの方法で得られるスペクトルのバンド強度を解析することは、PIES において重要である。UPS の強度は通常的光吸収の場合と同様に、双極子選択則による。これに対しペニングイオン化の起こる確率は、主に次の式に依存する [3]。

$$W \propto |\langle \chi_{2s}(1) \phi_T(2) | 1/r_{12} | \phi_E(1) \chi_{1s}(2) \rangle|^2 \quad (2-7)$$

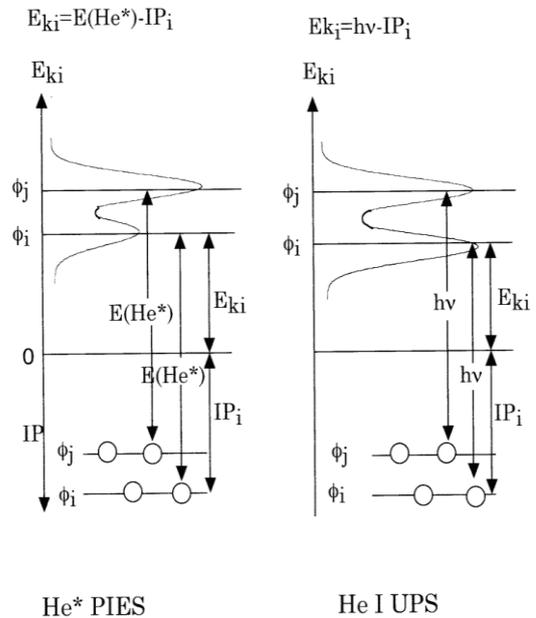


図2-4 PIES と UPS のバンドの対応関係

ここで、 χ_{1s} 、 χ_{2s} 、 ϕ_1 、 ϕ_2 のそれぞれは、 He^* の1s軌道、2s軌道、試料の電子を放出する軌道、および連続状態の軌道の波動関数である。この積分の大きさは He^* の1s軌道の波動関数 χ_{1s} と試料Tの波動関数 ϕ_1 の重なりに支配されるので、一般的に He^* とTの相対距離が減少すると、それに伴って指数関数的に増加する。したがって、 R は He^* とTの最接近点で最大となり、この位置でペニングイオン化反応の起こる確率がもっとも大きいと考えられる。 He^* はTの斥力表面までしか接近できないので、 ϕ_1 に由来するPIESのバンド強度は ϕ_1 の斥力表面から外側への広がり依存する。

2-3 PIESの固体表面への応用

PIESでプローブとして用いる準安定励起原子は電子や光子の場合と異なり、原子自身が大きさをもつため固体内部に侵入しない。そのため、PIESを固体表面の解析に応用した場合、固体表面最上層に関する情報が選択的に得られる。

図2-5に現在固体表面の解析に用いられている主な電子分光を模式図で示す。これらの方法の中で、光子を用いるPES[XPS, UPS, 図2-5(a)]、および電子を用いる電子衝撃分光(EIS)とオージェ電子分光(AES) [図2-5(b)]では、プローブである光子や電子が固体内部に侵入するため、放出電子の検出深さはその脱出深さ

によって決まり、得られるデータに固体内部の効果が混じることは避けられない。また、イオンをプローブとして用いるイオン中和分光[INS, 図-5(d)]では、イオンが固体内部に侵入しないため、固体表面に対して敏感な方法であるが、固体表面の2個の電子がその過程に関与するので、得られるスペクトルの解析が複雑になる。以上に述べた手法に比べ、PIES[図2-5(c)]では、プローブが固体内部に侵入せず、かつペニングイオン化(PI)の場合は、得られるスペクトルの解析が容易である、という特徴を合わせもっている。

準安定励起原子の脱励起がRI+AN過程による場合は、ANの段階でINSと同じ過程が起こる。よって、スペクトルの解析は複雑になる。ただし、INSの場合は入射イオンの運動エネルギーが数eVと大きいいため、スペクトルがぼやけてしまう(broadening効果)。これに対し、RI+AN過程では入射プローブである準安定励起原子の運動エネルギーが熱運動エネルギー程度であり、この種のbroadening効果は無視できるのでINSに比べてスペクトル解析が容易である。

PIESを気相の分子に適用した場合、分子は準安定励起原子(He^*)とランダムな方向で相互作用するため[図2-6(a)]、得られるスペクトルのバンドは斥力表面外側の分子軌道の

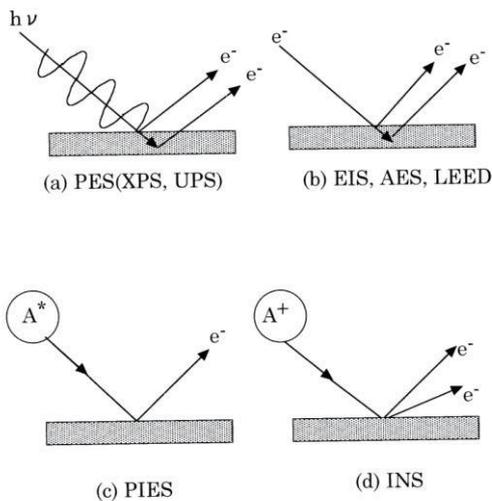


図2-5 固体表面の研究に用いられる電子分光

(a) 気相

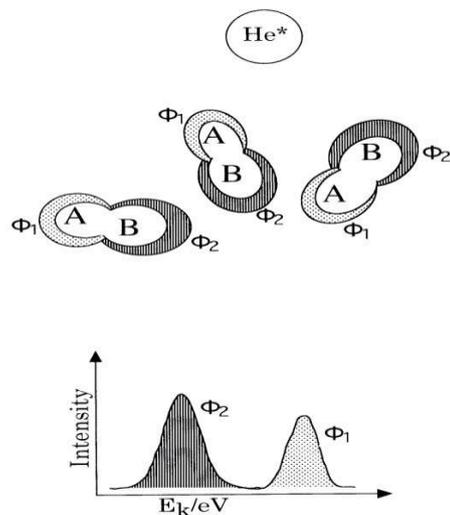


図2-6(a) 気相の分子およびPIES

平均的広がりを反映する [4]。

PIES を固体表面に適用した場合は、二つの特徴が現れる。その一つは、準安定励起原子は固体表面から外側へのしみだしの大きい波動関数と優先的に相互作用するので、PIES のバンド強度の解析から、固体表面の波動関数の空間分布に関する情報が得られることである。固体表面での吸着子を例にとってこの様子を[図2-6(b)]に示す。図のように分子がある特定の配向で吸着した場合、表面の外側に広がった軌道に基づくバンド強度が強くなる。例えば、分子 AB が原子 A を上側にして配向した場合、A の外側に張り出した ϕ_1 軌道に基づくバンドが強く現れ、原子 B を上側にして配向した場合、B の外側に張り出した ϕ_2 軌道に基づくバンドが強くなる。したがって、PIES の各バンドの帰属がされている場合、吸着分子の配向に関する情報が得られる [5]。

次に、PIES のもう一つの特徴として、非破壊的な解析手段であることがあげられる。高速の電子、原子、イオンなどをプローブとして用いる方法では、吸着子が脱離したりプローブが固体内部に入り込むといった悪影響が考えられる。これに対し、PIES では通常運動エネルギーが 0.1eV 以下の準安定励起原子を用いるので、試料表面を損傷することがない。

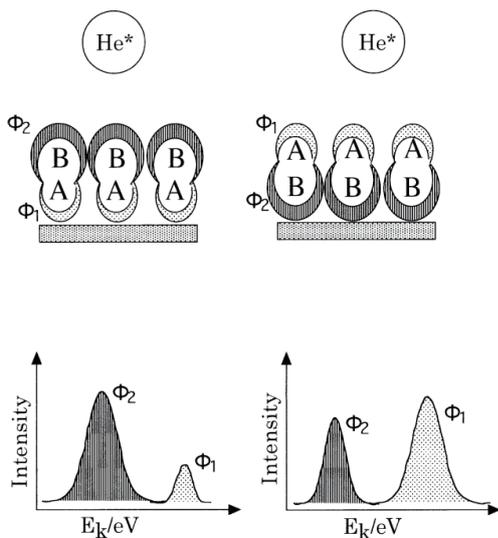


図2-6(b) 固体表面の吸着分子およびPIES

以上の特徴から、PIES は固体表面に対してソフトで鋭敏な解析手段であると言える。PIES を UPS と併用すると、UPS からは表面最上層から表面下数層までの情報が得られ、PIES からは表面最上層のみの情報が得られるので、両者を合わせると、最上層の情報と下層の情報を分離して得ることができる。したがって、この方法は無機および有機の固体表面や薄膜の電子状態の解析に非常に有効な手段を提供する。

(*UPS : 紫外光電子分光と紫外光電子スペクトルの両方に同じ略号 UPS を用いる。)**PIES : ペニングイオン化電子分光とペニングイオン化電子スペクトルの両方に同じ略号 PIES を用いる)。

3. 実験

3-1 実験装置の概略

本研究の PIES および UPS の測定に用いた実験装置の概略を図 3-1 に示す。

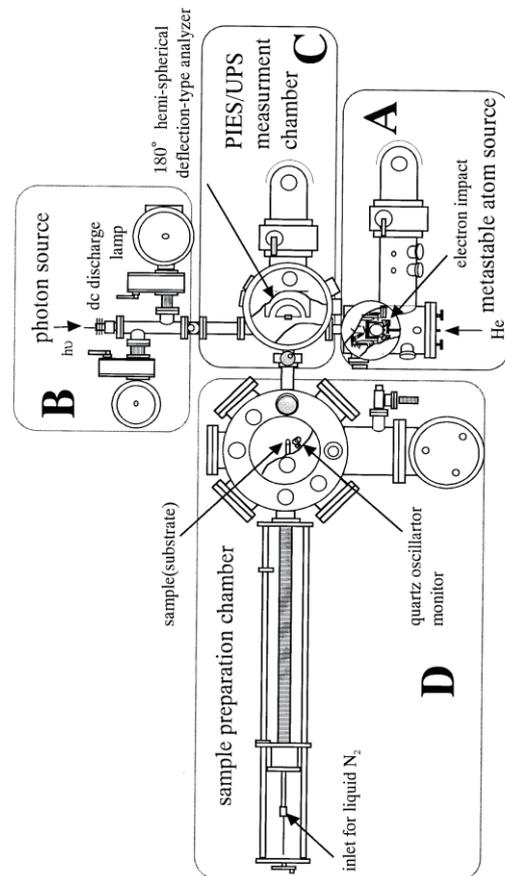


図3-1 実験装置

この装置は主に準安定励起原子源室 (A)、紫外光源室 (B)、電子エネルギー分析室 (C)、試料作製室 (D) からなる。(A) ~ (D) の各部間はゲートバルブで仕切られ、(B)室を除きそれぞれ個別に超高真空まで排気することが可能である。各部の排気に用いているポンプおよび真空度を表 3-1 に示す。また、この他に (C) 室で得られた電子信号を処理するパルス増幅・計測器およびマイクロコンピューターからなる電子計測系がある(本研究で用いる実験装置は千葉大学工学部の研究室に設置されているものである)。

3-1.1 準安定励起原子源

図 3-2 に準安定励起原子源の構造図面を示す。準安定励起原子は一般に、電子衝突、冷陰極放電、熱陰極放電などの方法で生成されるが、本研究で用いたのは電子衝突型の準安定励起原子源である。図の左方向から送り込んだ He ガスは、キャピラリアレイで方向がそろったビームとなり、電子銃のところで、フィラメントとグリッド間で加速された電子との衝突によって励起される。その際の He 圧は $2\sim 3 \times 10^{-5}$ torr、電子のエネルギーは 80 eV である。励起された原子には $\text{He}^*(2^3\text{S}, 19.820 \text{ eV})$ および $\text{He}^*(2^1\text{S}, 21.616 \text{ eV})$ の 2 種類がある。 $\text{He}^*(2^1\text{S})$ は水冷の He 放電ランプである、クエンチランプ (quench lamp) の光によって脱励起し、 $\text{He}^*(2^3\text{S})$ のみのビームを得ることができる。クエンチングの機構を図 3-3 に示す。クエンチランプ内の He の放電によって He の $2^1\text{P} \rightarrow 2^1\text{S}$ 遷移に基づく赤外線 ($h\nu = 0.602 \text{ eV}$) の発光

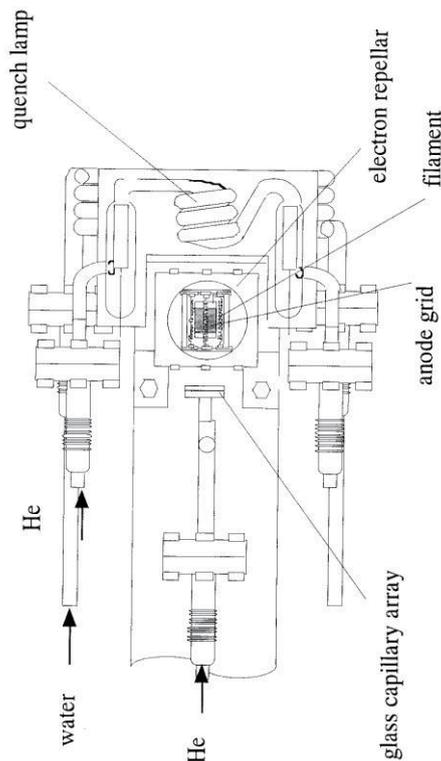


図3-2 準安定励起源室

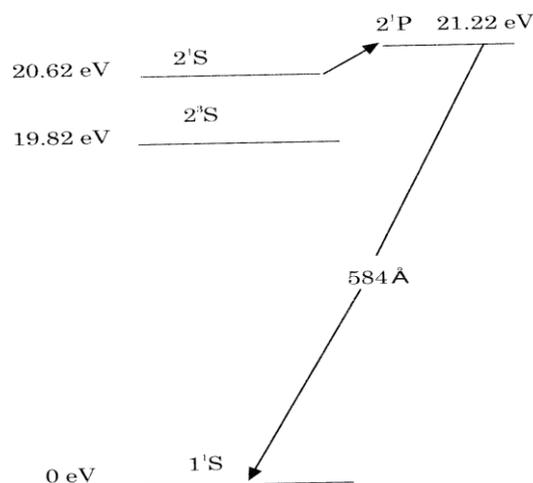


図3-3 Quenching の機構

が生じ、 $\text{He}^*(2^1\text{S})$ のみがこの光を吸収して、 2^1P 状態に励起され、He I 共鳴線を放って基底状態に落ちる。

$\text{He}^*(2^1\text{S})$ のスペクトルはクエンチングを行わずに測定した $\text{He}^*(2^1\text{S})$ と $\text{He}^*(2^3\text{S})$ の合成スペ

表 3-1 各部の排気に用いているポンプおよび真空度

各部	ポンプ	形式	真空度
A	ターボ分子ポンプ	島津製作所:TMP450	$\sim 10^{-9}$ torr
B	高真空油拡散ポンプ		$\sim 10^{-7}$ torr
C	ターボ分子ポンプ イオンポンプ チタンゲッターポンプ	島津製作所:TMP450 日本真空 PST-8AT 日本真空 PGT-6	$\sim 10^{-9}$ torr
D	超高真空油拡散ポンプ チタンゲッターポンプ	Edwards:DIFFSTAK MK2 160/700(排気速度 7001/s) 日本真空 PGT-6	$\sim 10^{-9}$ torr

クトルから、 $\text{He}^*(2^3\text{S})$ のスペクトルを差し引くことによって得られる。

3-1.2 紫外光源

図 3-4 に UPS 用の紫外光源室を示す。紫外光としては He の放電によって得られる He I 共鳴線 (21.218 eV) を用いた。図の下側から導入した He ガスは、陽極と陰極の間の電圧印加によって石英管内で放電を起こし、上方 (イオン化室方向) に紫外光を放出する。紫外光 (21.22 eV) を透過する窓材が使えないこと、および紫外光を導入するエネルギー分析室 (図 3-1 の (C) 室) 内が超高真空である必要があることのため、放電管から流入するガスを除去するのに、差動排気を用いる。差動排気は、油回転ポンプ 2 段 [(RP1) と (RP2)]、液体窒素トラップ付きの油拡散ポンプ 1 段 [DP, RP3] の 3 段で構成される真空系で行われている。拡散ポンプ (DP) 引き口での到達真空度は 10^{-8} torr 程度である。

3-1.3 エネルギー分析室

測定する試料をエネルギー分析室 [図 3-1 (C)] に導入し、紫外光あるいは準安定励起原子を照射する。試料は紫外光あるいは準安定励起原子によって電子を放出する。(C) 室内には、半球型電子エネルギー分析器、および電子増倍管 (Channeltron) が納められている。放出電子のうち、エネルギー分析器により一定の運動エネルギーを持つ電子のみが選別され、増倍管で検出された後、プリアンプとメインアンプで増幅され、パルス計数器およびマイクロコンピュータで計数・積算される。計数率は PIES で 10^4 cpm、UPS では 10^6 cpm 程度であり、スペクトルの全エネルギー範囲を通常の S/N 比で測定するのに要する時間は、PIES では 30~80 分、UPS では 10~20 分程度である。試料表面に対する準安定励起原子あるいは紫外光の入射角度は 30° 、放出電子の検出角度は 60° (図 3-5) である。また、電子レンズを含めたエネルギー分析器全体の半値幅分解能 (Full Width at Half Maximum: FWHM) は約 150 mV である。なお、本研究では全ての測定においてスペクトルの低エネルギー側のカッ

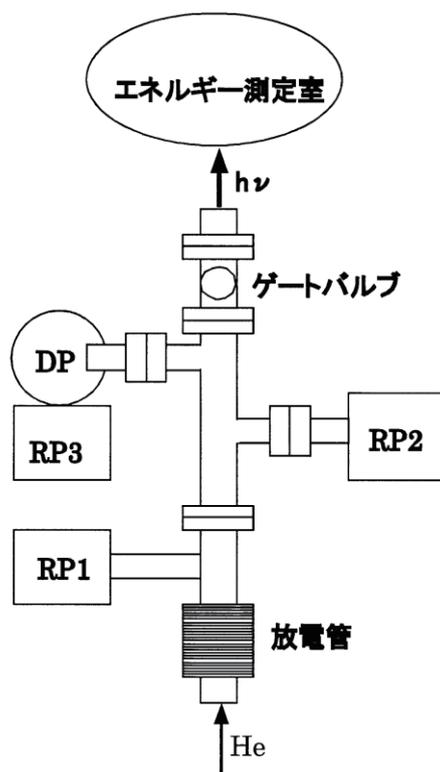


図3.4 紫外光源室拡大図

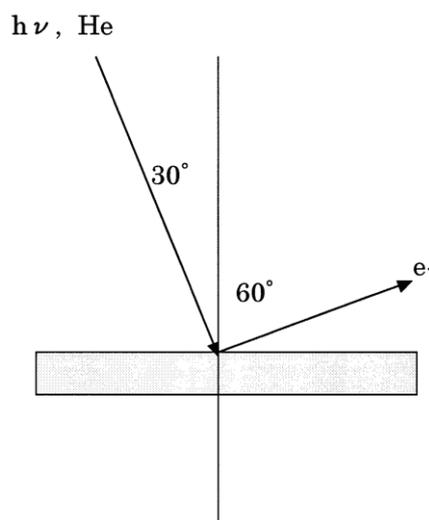


図3-5 ビームの入射と検出電子の検出角

トオフ（放出される電子の運動エネルギー＝0 eV）から決めた真空準位をエネルギーの基準にしている。

3-1.4 試料作製室

試料作製室[図 3-1(D)]は真空蒸着で試料を作製するように設計されており、蒸着源と膜厚が制御できる水晶振動子を用いた膜厚計（INFICON IC6000）を含む。本研究で用いたSAM膜の作製は大気中で行い、それを試料作製室に入れ、測定した。

3-2 SAMの作製

3-2.1 基板の作製

本研究で用いた基板は天然マイカを大気中で劈開し、 10^{-7} torrの真空中で加熱（約300℃）しながらAuを約100～200 nm蒸着したものである。この基板を以下略して、Au/Micaで示す。回折パターンからAu/Micaでは、Au(111)面から反射される強い回折パターンが $2\theta = 28.5^\circ$ 付近に観察され、(111)面に配向した多結晶膜ができていることが確認できる。

3-2.2 SAMの作製

SAMの中でメルカプト（-SH）基を有する有機物がAu, Agのような不活性金属上で形成する膜は、最近盛んに研究されている。

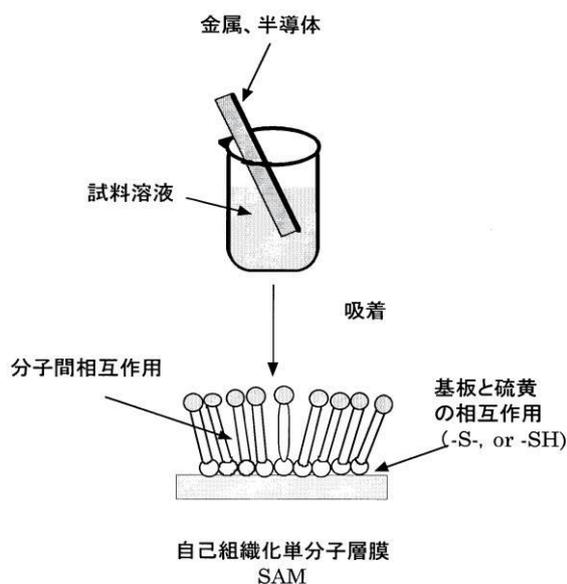


図3-6 自己組織化単分子層膜形成の模式図

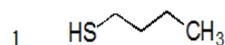


図3-7 本研究で取り扱ったアルカノチオール分子

このような有機物はSH基と金属間の化学反応および分子間の相互作用により、秩序のある安定な膜を形成する。作製方法でもっともよく使われているのは湿式法（溶液浸漬法）である。膜形成の模式図を、図3-6に示す。

本研究では、自己組織化単分子膜を主に溶液浸漬法（湿式法）で作製した。すなわち、有機物試料の薄い溶液を調製し、その溶液に基板を浸漬してSAMを得た。

基板はAu/Micaである。Au/Micaは、マイカを大気中で劈開し、 $\sim 10^{-7}$ torrの真空中に入れ、約300℃で一晩加熱して清浄化し、金を100～200 nm蒸着して作製した。このようにして作製した基板では、Au(111)面から反射されるX線回折パターンが $2\theta = 28.5^\circ$ 付近にはっきり現れ、金の配向性膜ができていることを示す。

表 3-2 アルカンチオール系 SAM の作製条件

試料	省略記号	溶液濃度	浸漬時間	基板	溶媒
ブタンチオール	C4SH	1mM	5 min	Au/Si(111)	エタノール
		0.1mM	10 s		
ヘキサチオール	C6SH	1mM	1 h	Au/Mica	エタノール
ドデカンチオール	C12SH	1mM	5 min	Au/Si(111)	エタノール
オクタデカンチオール	C18SH	1mM	5 min	Au/Si(111)	エタノール
1-メルカプト-8-ブロモオクタノ	BrC8SH	1mM	2 days	Au/Mica	ヘキサン
1-メルカプト-10-クロロデカノ	ClC10SH	1mM	1 day	Au/Si(111)	エタノール

アルカンチオールの試料は市販品である(ブタンチオールとヘキサチオール、ドデカンチオールは和光純薬工業株式会社から、オクタデカンチオールはAldrichから購入した)。ハロゲン化アルカンチオールは合成した^[39]。以上の試料の薄い溶液を調整し、その中に基板を一定時間浸漬した後、溶液から取り出してエタノールで10分間洗浄した。その後基板を大気中で乾燥し測定に用いた。本研究で取り扱ったアルカンチオール系の試料は図 3-7 に示す 6 種類である。各々の試料の SAM 作製条件などをまとめて表 3-2 に示す。

上述の処理をした基板をマニピュレーターの先端部に固定し、超高真空中に入れ測定に用いた。試料室の真空度が 1×10^{-7} torr になったとき、試料を測定室に導入し、PIES と UPS の測定を行った。測定室の真空度は $\sim 10^{-9}$ torr である。スペクトルの測定はまず室温で行った。次に膜を加熱しながら測定し温度依存性を調べた。

4. 結果と考察

測定は図 3-7 に示す 6 種の試料について行っている。今回はその中から代表的な例としてヘキサチオールと 1-メルカプト-8-ブロモオクタノの結果について述べる。

4-1 ヘキサチオール ($C_6H_{13}SH$)

(省略記号: C₆SH)

図 4-1 に大気に曝した Au/Mica の He*(2³S) PIES と He I UPS を示す。図 4-2 にヘキサチオール (C₆SH) SAM の He*(2³S) PIES、He I UPS と分子軌道計算 (MOPAC MNDO) で求めた DOS を比較して示す。表 4-1 には C₆SH のイオン化エネルギーの計算値とそれらに対応する分子軌道の特徴を示す。ただし、分子軌道計算の際には Chem3D により最適化した原子座標を使用し、分子軌道計算プログラム MOPAC6 を用いた。また DOS の曲線を求める際には、分子全体と分子のある特定部分を選択したものについて、0.3eV の半値幅で Gaussian broadening を行った。図 4-2 からわかる通り、測定結果と計算結果はよく対応する。図 4-2 は図 4-1 の基板とは明らかに異なっており、C₆SH 分子が Au/Mica 基板上に吸着膜を形成しているといえる。

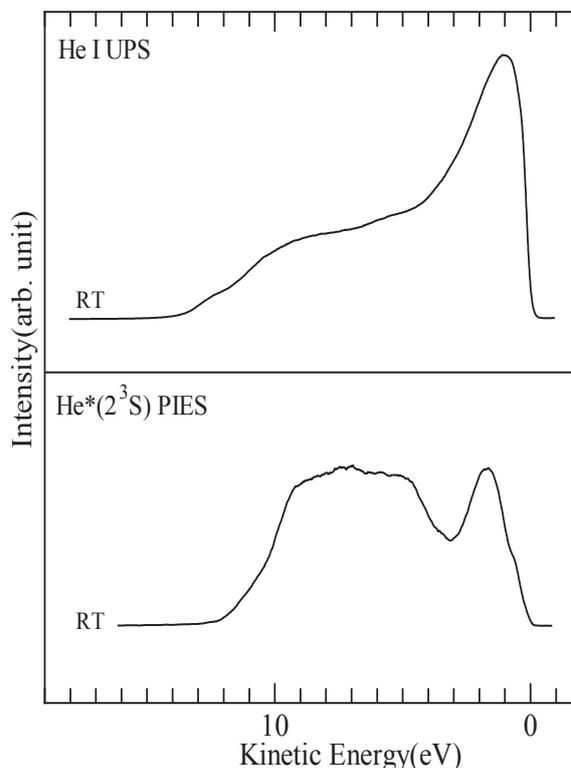


図4-1 Au/Mica基板のHe*(2³S) PIESとHe I UPS(室温)

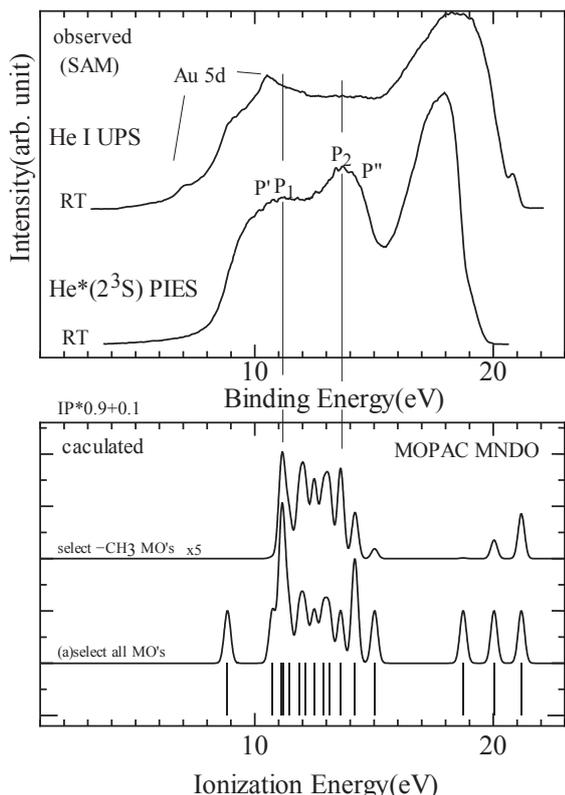


図4-2 C6SH SAMのHe*(2³S) PIES, He I UPS(室温)と分子軌道計算(MOPAC MNDOで求めたDOS[(a)分子全体, (b)-CH₃を選択したもの]の比較

PIES と UPS を見ると、UPS ではプローブとして用いる紫外光が膜内部に浸入するためアルキル鎖全体の分子軌道に基づくバンドが観測されている。一方、PIES では He*原子が膜内部に浸入しないため、He*が表面最上層に存在する、ある特定の軌道と相互作用し、それに基づくバンド P₁ と P₂ が強調されて観測されている。アルキル鎖を構成する原子軌道は炭素の 2p と 2s 軌道、および水素の 1s 軌道であり、これらの原子軌道からなる分子軌道は図 4-3 に示すように 3 種類に分類される(分子配向については、アルキル鎖が基板に対して垂直なものと平行なものを例にとる)。その一つは炭素鎖骨格平面に垂直な 2p_z 軌道と水素の 1s 軌道からなる pseudo-π 軌道である。残りの二つは σ 軌道であり、一方は炭素の 2p 軌道と水素の 1s 軌道からなる軌道で、他方は炭素の 2s 軌道の寄与が大きい軌道である。図 4-3 から分子がアルキル鎖を基板に垂直にして並んだ場合、He*は σ(2p) 軌道(主にメチル基)と有効に相互作用する、またアルキル鎖を基板に平行にして並んだ場合、He*は pseudo-π 軌道および σ

表 4-1 C6SH 分子のイオン化エネルギーの計算値およびそれらに対応する分子軌道の特徴

MO No.	IP _{calc} /eV ^a	MO character
22(HOMO)	9.73	π _{CH}
21	11.82	σ _{CH}
20	12.25	σ _{CO}
19	12.25	π _{CH₂}
18	12.31	σ _{CH}
17	12.59	π _{CH₂}
16	13.08	σ _{CH}
15	13.34	π _{CH₂}
14	15.76	σ _{CO} , σ _{CH} , (σ _{CH})
13	14.18	σ _{CH}
12	14.47	σ _{CH}
11	15.00	σ _{CH}
10	15.65	σ _{CH}
9	15.67	π _{CH₂}
8	16.58	π _{CH₂}
7	20.71	S 3s, C 2s

^aMOPAC MNDO による分子軌道計算の結果に基づく

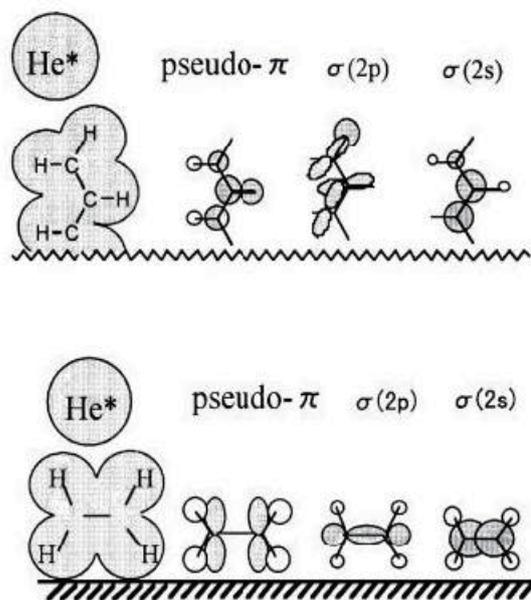


図4-3 He*とn-alkane分子軌道相互作用の模式図

(2s) 軌道と有効に相互作用することが予想される。これは Ozaki らが n-アルカン系について行った PIES の実験事実で証明されている^[7]。Ozaki らによれば、一般に長鎖 n-アルカンを室温の金属基板上に蒸着すると、炭化水素鎖

が基板に垂直になった結晶膜が得られ、またグラファイト基板上に低温で蒸着すると分子は横たわって配向する。両者の結果をここで示した C6SH SAM の PIES と比較すると、分子が基板に対して垂直に立って配向しているとされる n-アルカンの金属基板の膜のスペクトルとよく似ており、C6SH、SAM では、分子はアルキル鎖を立てて自己組織化膜を形成していると考えられる [図 4-5(a)]。図 4-2 の PIES では他のアルカンチオール SAM の PIES と同じようにバンド P₁ と P₂ が強調されている [29]。これは C6SH 分子の末端のメチル基が He* と有効に相互作用できることを示しており分子はアルキル鎖を基板に対して立てて配向し、表面最上層にメチル基が突き出していると言える。この試料に用いた Au/Mica 基板は STM の観測によると基板の銀原子の Au(111) 面が非常に平らである [13]。同様な SAM を表面が凹凸になっている基板 Au(111)/Si 上に作製した場合も実験結果はほぼ同じである。それにも関わらず両方で分子は同様な配向をとっている。これは SAM において分子配向を支配するのは下地よりもアルキル鎖同士の相互作用であることを示す。図 4-4 と図 4-6 に C6SH SAM の He*(2³S) PIES と He I UPS の温度依存性を示す。まず PIES に注目すると、他の SAM の場合と同じように加熱によって、バンド P₁ と P₂ の両側にバンド P' と P'' がはっきり現れて来るのがわかる。これは他の SAM でも証明されているように分子のアルキル鎖の横腹にある pseudo-π 軌道が He* と相互作用するようになってきたことを示しており、室温で基板に対して垂直に配向していた分子が基板側に傾いてきたことを示す [図 4-5(b)]。膜を加熱して温度を上昇させて行くと、150°C ではスペクトルが大きく変化し、温度をさらに上げるとブロードなスペクトルになる。また UPS では加熱によって室温でははっきり見えていない下地の金の 5d 軌道に基づくバンドが明瞭になり、300°C では綺麗な金のスペクトルが得られる。一般的には大気にさらした金基盤を加熱によって清浄化しても金の 5d 軌道に基づくバンドがこれほどはっきり現れない。このスペクトル変化から C6SH 分子

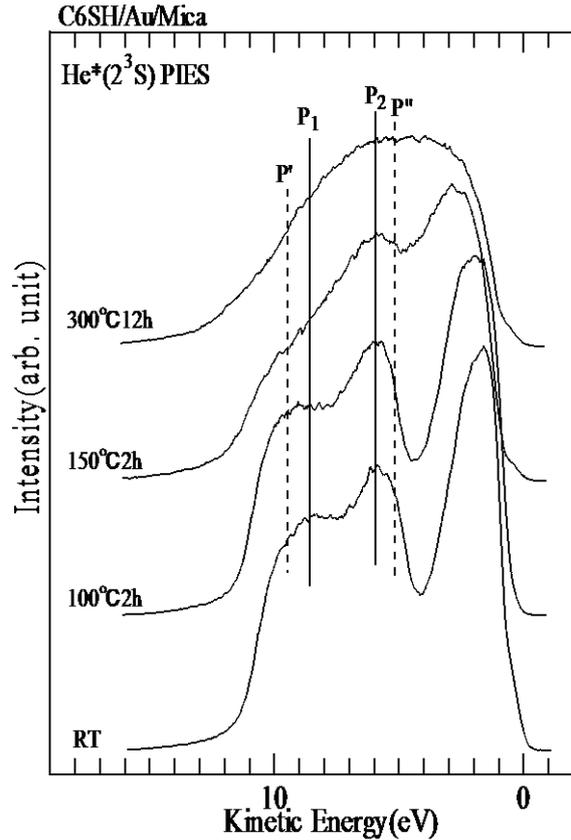


図4-4 C6SH SAMのHe*(2³S) PIESの温度依存性

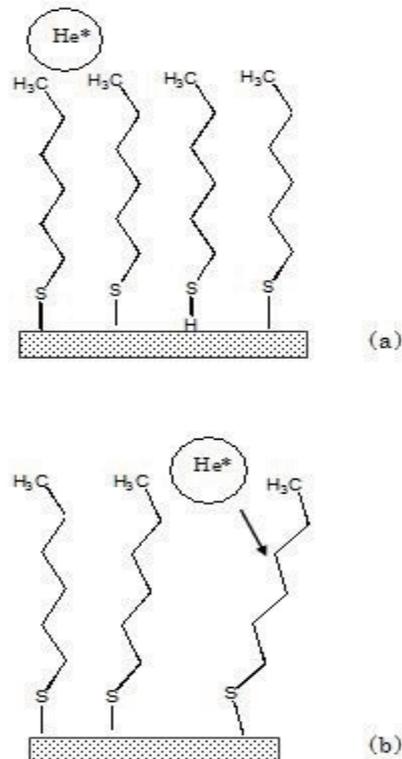


図 4-5 C6SH SAM の分子配向, (a)室温, (b)加熱中

の吸着と脱離により基板表面で表面清浄化が起こっていることがわかる。金のPIESがブロードになっているのは前述した様に金属表面でペニングイオン化が起こらず、共鳴イオン化とそれに引き続くオージェ中和^[12]が起こっているためである。

4-2 1-メルカプト-8-ブロモオクタン (BrC₈H₁₆SH) (省略記号: BrC8SH)

図4-7に気相で測定したBrC8SH分子のHe*(2³S)PIESとHeIUPSを示す。スペクトルの横軸はイオン化エネルギー(窒素のイオン化エネルギーを標準にして補正した値)、縦軸は検出強度を示す。UPSの運動エネルギーの横軸がPIESに比べて1.4eVずれているが、これはUPSとPIESの励起エネルギーの差(21.22eVと19.82eV)を考慮したためである。図4-7のスペクトルにはバンド1~11が観測されている。これらのバンドを帰属する目的でBrC8SHについて行った、MOPAC MNDOによる分子軌道計算の結果をスペクトルと比較して図4-8に示す、同様な計算をGaussian STO-6G基底による*ab initio*分子軌道計算法でも行い結果をスペクトルと比較している。分子軌道計算の際にはChem3Dにより最適化された原子座標を使用した。なお、これらの図において、DOS曲線を求める際には、分子全体と分子のある特定部分を選択したものについて、半値幅0.3eVでGaussian broadeningを行った。このようにして求めたDOSをバンドの帰属の参考にした。またイオン化エネルギーの計算値およびそれらに対応する分子軌道の特徴を、表4-2に示す。

図4-8で実験で得たスペクトルと分子軌道計算結果を比較すると、低イオン化エネルギー側の幾つかのバンドはよく対応するが、イオン化エネルギーが大きい方では対応がよくない。このためスペクトル(図4-7)の1~11バンドの帰属は既に報告されているn-ブチルクロライドとn-プロピルチオアルコールのUPS^[8]、および長鎖n-アルカンのUPSとPIES^[7]などを参考にして行った。その結果を表4-3に示す。

図4-7のPIESとUPSを比較すると、各バンドの相対強度は若干違っている。特にPIESでバンド1~3が他のバンドに比べて非常に強調さ

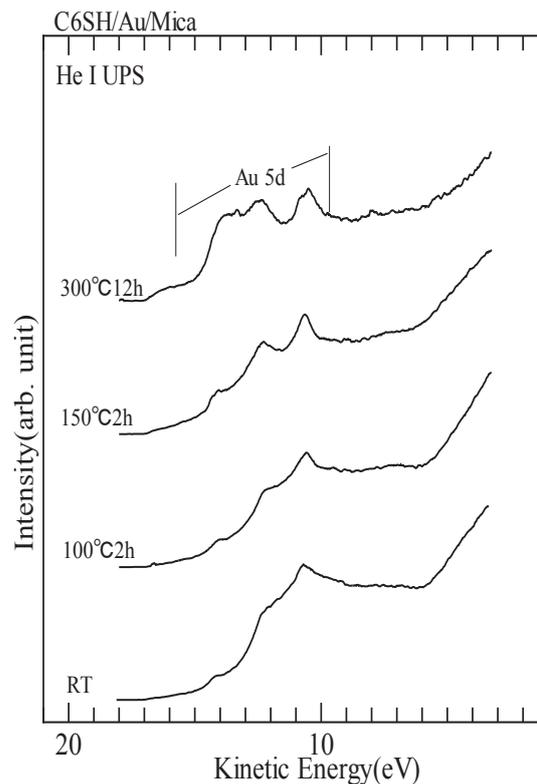


図4-6 C6SH SAMのHe I UPSの温度依存性

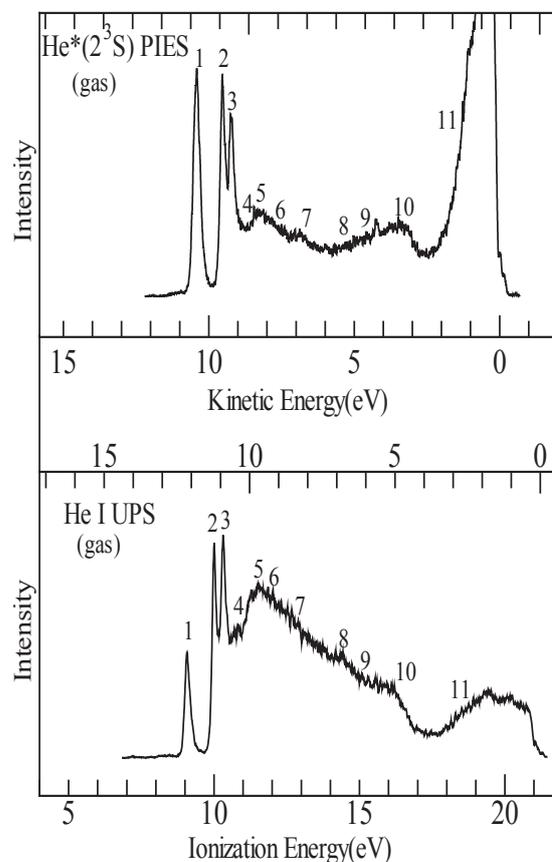


図4-7 気相のBrC8SH分子のHe*(2³S)PIESとHeIUPS

れている。その理由はこれらのバンドは硫黄と臭素の非結合性軌道 n_s と n_{Br} に基づいているためである。 n_s と n_{Br} は空間的な広がりが大きい S 3p と Br 5p の原子軌道によるため He^* と有効に相互作用し強いバンドを与えるのである。図 4-9 の (a)、(b)、(c) に BrC8SH SAM の $He^*(2^3S)$ PIES、He I UPS、および気相の BrC8SH の $He^*(2^3S)$ PIES を比較して示す。図 4-9 において (b) の横軸を (a) のそれに比べて 1.4 eV 低エネルギー側にずらした。これは UPS と PIES の励起エネルギー差 (21.22eV と 19.82eV) を考慮したためである。また、(c) を (a) のそれに比べて 1.1eV 高エネルギー側にずらした。このようにすれば気相のスペクトルのバンドと SAM のスペクトルのバンドを直接対応させることができる。この 1.1eV のエネルギー差はイオン化の際の Au の電子と BrC8SH 分子の電子の緩和効果に基づく。なお、この SAM の XPS では吸着分子に基づくバンドが弱いながらも観測されている。また、ここでは XPS の結果の詳細を省略するが、金基板の各バンドの減衰の程度^[15] から単分子層膜ができていているといえる。

図 4-9 の SAM の UPS には A-E の 5 つのバンドとバンド X が現れている。バンド X は気相のスペクトルでは存在しないバンドであり、現段階ではそれを Au 5d と S 3p A0 の相互作用に起因すると考えている。A-E のバンドは気相のバンドと対応しており、バンド A を気相のバンド 2 (n_{Br}) と 3 (n_{Br}) に、B をバンド 6 (σ_{CBr}) に、C をバンド 9 (末端-CH₂Br の σ_{CH}) に、D をバンド 10 (π_{CH_2}) に、E をバンド 11 (C2s) にそれぞれ関連させることができる。UPS では光子が膜内部に浸入するため放出電子はアルキル鎖全体に関連するものであり、また基板の影響も強く受ける。したがって、分子配向に関する有用な情報は得られない。

BrC8SH SAM の PIES では、SAM の UPS のバンド A, B, C に対応するバンド A', B', C' が強調されて現れている。この 3 のバンドはそれぞれ気相の 2 (n_{Br}) と 3 (n_{Br})、6 (σ_{CBr})、および 9 (末端-CH₂Br の σ_{CH}) の各バンドに関

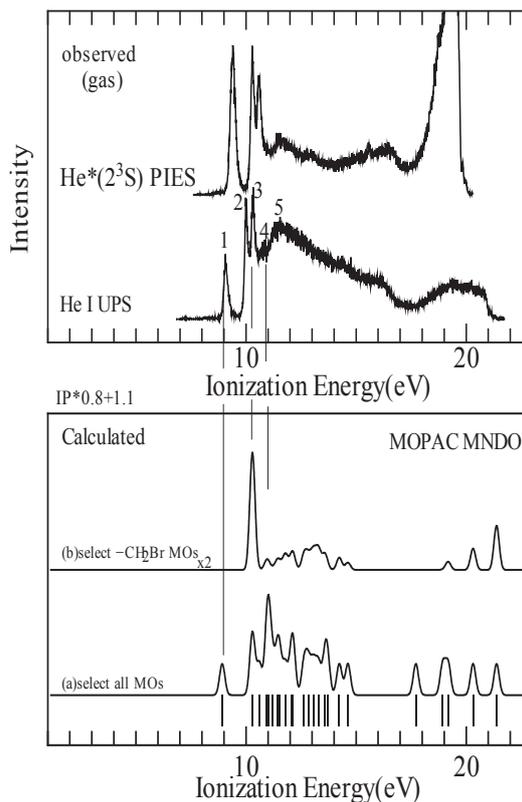


図4-8 気相のBrC8SH分子の $He^*(2^3S)$ PIES, He I UPSと分子軌道計算(MOPAC MNDO)で求めたDOS[(a)分子全体, (b)-CH₂Brを選択したもの]の比較

表 4-2 BrC8SH 分子のイオン化エネルギーの計算値およびそれらに対応する分子軌道の特徴

MO No.	IP _{calc./eV} *	MO character
31(HOMO)	9.77	n_s
30	11.49	n_{Br}
29	11.49	n_{Br}
28	11.88	σ_{CS}
27	12.32	$\sigma_{CC}, \sigma_{CBr}$
26	12.38	π_{CH_2}
25	12.39	σ_{CH}
24	12.61	π_{CH_2}
23	12.90	σ_{CH}
22	13.02	π_{CH_2}
21	13.36	$\sigma_{CBr}, \sigma_{CC}, \sigma_{CH}$
20	13.73	π_{CH_2}
19	13.80	σ_{CC}, σ_{SH}
18	14.42	$\sigma_{CC}, \sigma_{CBr}, \sigma_{CH}$
17	14.66	π_{CH_2}
16	14.95	σ_{CC}
15	15.24	σ_{CC}, σ_{CH}
14	15.61	π_{CH_2}
13	15.75	σ_{SH}
12	16.73	π_{CH_2}
11	16.91	π_{CH_2}
10	20.76	S 3s, C 2s

*MOPAC MNDO による分子軌道計算の結果に基づく。

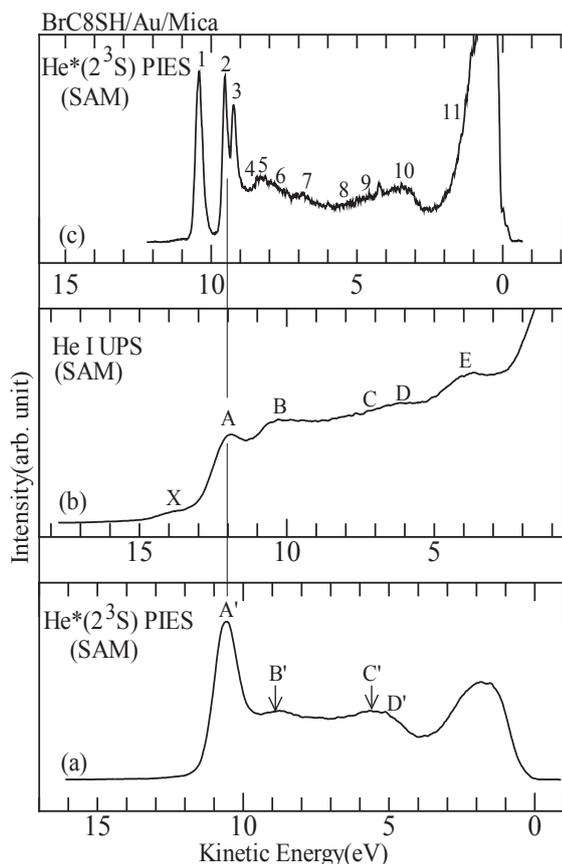


図4-9 BrC8SH SAMの(a)He*(2³S) PIES, (b)He I UPS および (c)気相のBrC8SHのHe*(2³S) PIES

表 4-3 BrC8SH 分子のイオン化エネルギーの測定値 およびそれらに対応する分子軌道の特徴

Band	IP _{obs.} /eV*	MO character
1	9.10	ns
2	9.98	n _{Br}
3	10.26	n _{Br}
4	10.90	π _{CH₂}
5	11.54	σ _{CS}
6	12.09	σ _{CB_r}
7	12.83	π _{CH₂}
8	14.30	σ _{CC} , π _{CH₂}
9	15.48	σ _{CH}
10	16.22	π _{CH₂}
11	18.60	C 2s

*垂直イオン化エネルギー。

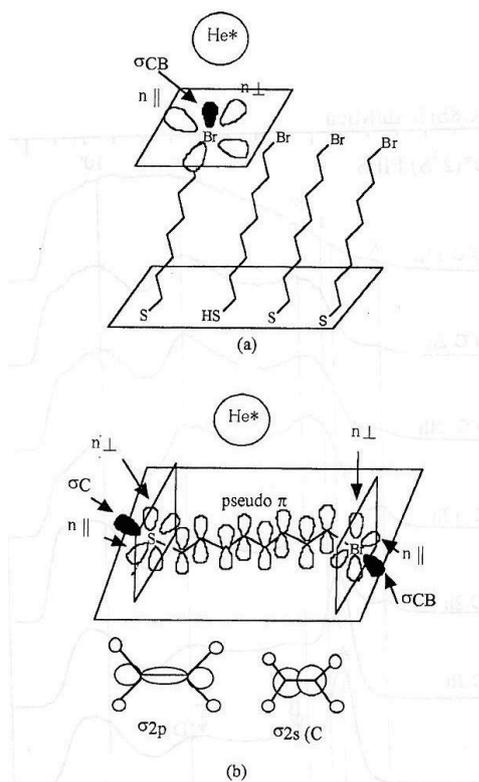


図4-10 He*とBrC8SH分子軌道相互作用の模式図 (a)基板に対して垂直配向, (b)平行に配向

連している。したがって、He*は末端の-CH₂Brと有効に相互作用しているといえる。一方、気相のバンド1 (n_s) とアルキル鎖の横腹にある pseudo-π 軌道 10 (π_{CH₂}) に関連するバンドは現れていない。これらのことから BrC8SH 分子は図 4-10 (a) に示すように Au/Mica 基板上で -CH₂Br 基を表面側に出して、アルキル鎖を基板表面に対して立てて配向していることがわかる。このような分子配向においては He* は n_{Br}、σ_{CB_r} および -CH₂Br の σ_{CH} と有効に相互作用できるため対応するバンドが PIES で強くなるのである。

次に BrC8SH SAM の温度依存性について述べる。図 4-11 に He*(2³S) PIES の温度依存性を、図 4-12 に He I UPS の温度依存性を示す。まず、PIES に注目する。PIES では加熱中に 50°C で n_{Br} に関連するバンド A' が弱くなり始め、アルキル鎖の横腹の pseudo-π 軌道に基づくバンド 4' (π_{CH₂}) と 10' (π_{CH₂}) が強くなってくる。また、σ_{CS} に基づくバンド 5' とバンド X も見えてくる。このようなスペクトル変化は加熱に

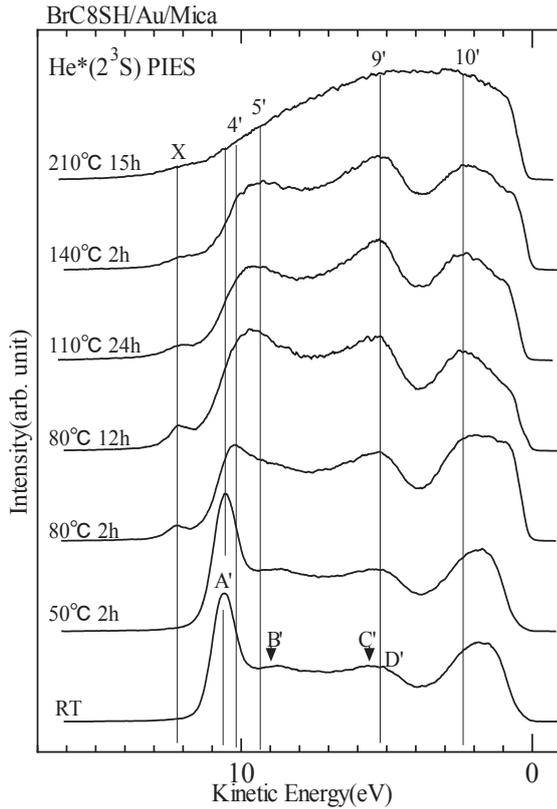


図4-11 BrC8SH SAMのHe*(2³S) PIESの温度依存性

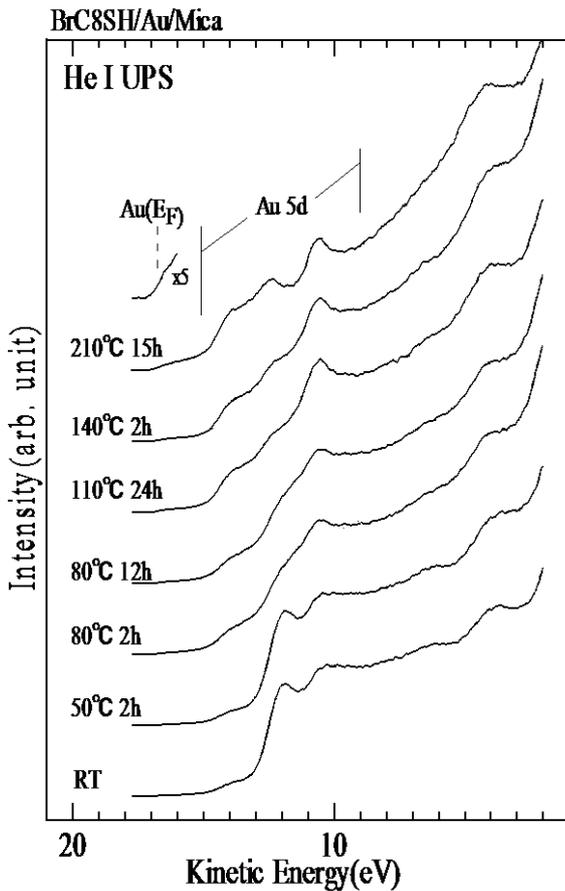


図4-12 BrC8SH SAMのHe I UPSの温度依存性

より物理吸着した分子が脱離し、化学吸着した分子のまわりに一定の隙間ができ、それに伴って吸着分子が傾いてくるためである。分子が基板に対して平行に並んだ場合を模式的に図4-10(b)に示すが、このような配列の場合 He*が相互作用できる分子軌道の数は多くなり、スペクトルの構造も複雑になる。しかし、分子全体で見れば He*ともっとも有効に相互作用できるのはアルキル鎖の腹の部分の pseudo- π 軌道である [7]。図4-11のスペクトルで 50°C からバンド 4' と 10' が強くなってきたのは、分子が pseudo- π 軌道を表面に露出してきたことによるといえる。それに伴い n_{Br} に関連するバンド A' は弱くなる。ここで加熱によりバンド X とバンド 5' がはっきり現れてきたことは多量の物理吸着した分子が脱離したことを示す。なぜならば、これらのバンドに対応する分子軌道はアルキル鎖の頭部にある硫黄が化学吸着して生じた Au-S 結合に関連するものであり、多量の分子が脱離しない限り He*と有効に相互作用できないからである。なお、BrC8SH SAM に関しては、物理吸着の存在を XPS で確認している。図4-11で基板温度を 80°C まで上げると、スペクトルが大きく変化し、分子はさらに傾く。この温度で長時間加熱してもスペクトルはほとんど変化しない(図4-11を参照)。これはこの温度で表面に残っている分子は化学吸着した分子であり、それが傾いてかなり安定な構造になったためだといえる。加熱による分子配向の変化を模式的に図4-13に示す。

図4-11からわかる通り 110°C からのスペクトルの変化速度は遅く、210°C で 15h の加熱によって化学吸着した分子はほとんど脱離し、表面に部分的に硫黄と少量の炭化水素が残る [12]。この温度で現れている X バンドは表面に残った硫黄の S 3p と Au 5d A0 の相互作用に基づくものである。なお、図4-11の PIES は図4-1の大気に曝した基板の PIES と明らかに違ってあり、ブロードで構造がない。これは、ペニングイオン化過程が起こらず、He*原子が金属表面で共鳴イオン化とそれに引き続くオージェ中和過程を通して脱離していることを示す [13]。

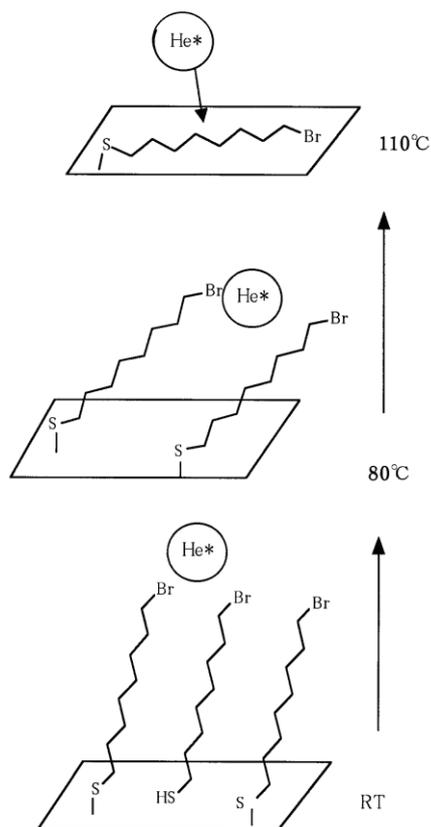


図 4-13 BrC8SH SAM 分子配向の温度依存性

図 4-12 の UPS では加熱により、Au の 5d AO によるバンドがはっきり現れてくる。このようなはっきりした Au の 5d AO に基づくバンドは大気に曝した Au の基板を超高真空中で加熱した場合は現れない。このことは金表面で分子の吸着・脱離により表面清浄化が起こっていることを示す。

5. まとめ

アルカンチオールおよびハロゲン化アルカンチオールが金基板上に形成する自己組織化単分子膜 (SAM) の表面最上層の電子状態およびその構造を PIES と UPS によって測定し、それに基づいて膜の構造と分子配向を評価した。アルカンチオールおよびハロゲン化アルカンチオール SAM では、それぞれ膜表面最外層にメチル基およびハロゲン原子 (Br) が存在し、分子自身はメチル基とハロゲン原子を上側にして、アルキル鎖を基板に対して立てて配向してい

ることが確認できた。ハロゲン化アルカンチオール SAM では膜の密集度はシラン系の SAM に比べて高い。これらの SAM の温度依存性を調べた結果、加熱によって、最初に物理吸着した分子が脱離し、それに伴って分子が傾くことがわかった。また温度の上昇によって、化学吸着した分子が脱離する過程に関する詳しい情報を得ることもできた。さらに、分子の自発的な吸着および脱離による固体表面の清浄化が確認できた。また、今回紹介した PIES は UPS と合わせて実験を行うことで固体表面上の分子の状態や化学反応などを分析ができる有効な方法であると言える。上述のような有機分子を薄膜状態で調べ、薄膜の構造や分子配向などに関する情報を得ることは、ナノスケール構造を自己組織的に形成することや意図的に構造を制御した集合体を造ることの基本となる。こうした薄膜系の物性を解明することは、固体表面現象の解明という学術面だけでなく、デバイスへの応用という実用面においても非常に興味深いと言える。

6. 参考文献

- [1] V. „ermák, J. Chem. Phys. **44**, 3781 (1966).
- [2] Y. Harada, S. Masuda, and H. Ozaki, Chem. Rev., **97**, 1897 (1997).
- [3] T. Munakata, K. Kuchitsu, and Y. Harada, Chem. Phys. Lett., **64**, 409 (1979); T. Munakata, K. Kuchitsu, and Y. Harada, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **20**, 235 (1980).
- [4] W. Sesselmann, B. Woratschek, J. Kupperts, G. Ertl, and H. Habberland, Phys. Rev., **B35**, 1547 (1987).
- [5] H. Ishii, S. Masuda, and Y. Harada, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **52**, 127 (1990).
- [6] S. Masuda, H. Hayashi, and Y. Harada, Phys. Rev., **B42**, 3582 (1990).
- [7] H. Ishii, S. Masuda, and Y. Harada, Sur. Sci., **239**, 222 (1990).
- [8] T. Munakata, T. Hirooka, and K. Kuchitsu, J. Electron Spectrosc. Relat Phenom. **18**, 51 (1980).
- [9] Y. Harada, H. Ozaki, and K. Ohno, Phys. Rev. Lett., **52**, 2269 (1984).
- [10] H. Ozaki and Y. Harada, J. Am. Chem. Soc., **109**, 950 (1987).
- [11] H. Ozaki and Y. Harada, J. Am. Chem. Soc., **112**, 5735 (1990).
- [12] H. Ozaki and Y. Harada, J. Am. Chem. Soc., **109**, 949 (1987).
- [13] W. C. Bigelow, D. L. Pickett, W. A. Zisman, J. Colloid Interface Sci., **1**, 513 (1946).
- [14] A. Ulman, Chem. Rev., **96**, 1533 (1996).
- [15] C. D. Bain, E. B. Troughton, Y.-T. Tao, J. Evall, G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo, J. Am. Chem. Soc., **111**, 321 (1989).
- [16] M. D. Forter, T. B. Bright, D. L. Allara, C. A. D. Chidsey, J.

- Am. Chem. Soc., 109, 3559 (1987).
- [17] A. Ulman, J. Mat. Ed., 11, 205 (1989).
- [18] K. R. Stewart, G. M. Whitesides, H. P. Godfried, I. F. Silvera, Sur. Sci. 57, 1381 (1986).
- [19] J. Sagiv, J. Am. Chem. Soc., 92, 92 (1980).
- [20] S. R. Wasserman, Y.-T. Tao, J. Evall, G. M. Whitesides, Langmuir, 5, 1074 (1989).
- [21] R. G. Nuzzo, L. H. Dubois, D. L. Allara, J. Am. Chem. Soc., 112, 558 (1990).
- [22] A. Ulman, S. D. Evans, Y. Shnidman, R. Sharma, J. E. Eilers, J. C. Chang, J. Am. Chem. Soc., 113, 1499 (1991).
- [23] H. O. Finklea, S. Avery, M. Lynch, T. Furtsh, Langmuir, 3, 409 (1987).
- [24] N. C. III, C. E. D. Chidsey, G. Liu, T. M. Putvinski, G. Scoles, J. Am. Chem. Soc., 94, 8493 (1991).
- [25] L. H. Dubois, B. R. Zegarski, R. G. Nuzzo, J. Chem. Phys., 98, 678 (1991).
- [26] C. A. Alves, E. L. Smit, M. D. Porter, J. Am. Chem. Soc., 114, 1222 (1992).
- [27] M. Hara, K. Tamada, C. Hahn, N. Nishida, W. Knoll, Supramolecular Science 3, 103 (1997).
- [28] 原 正彦、私信.
- [29] A. Abdureyim. 学位論文、第 4 章

Characterization of Organic Thin Films by Penning Ionization Electron Spectroscopy

Abuduaini ABDUREYIM

2016年2月

新潟産業大学経済学部紀要 第46号別刷

BULLETIN OF NIIGATA SANGYO UNIVERSITY
FACULTY OF ECONOMICS

No.46 February 2016